

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



552668

(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/090187 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C22C 38/00, 38/58, C23C 2/06, 2/02, C21D 9/56, 1/26, 1/76
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004546
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 30 日 (30.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-106210 2003 年 4 月 10 日 (10.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP). ユジノール (USINOR) [FR/FR]; 92800

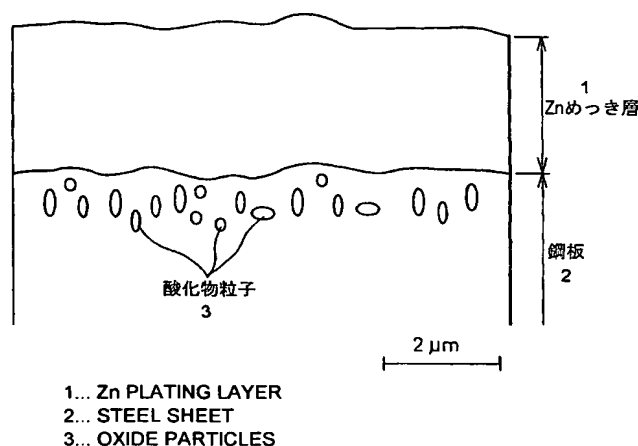
ピュトー、クール・バルミー・11/13、ラ・デファンス・7、イムブル“ラ・パシフィック” Puteaux (FR).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池松 陽一 (IKE-MATSU, Yoichi) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 田中 幸基 (TANAKA, Koki) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 林 俊一 (HAYASHI, Shunichi) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 澤田 英明 (SAWADA, Hideaki) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部

[続葉有]

(54) Title: HOT-DIP ZINC COATED STEEL SHEET HAVING HIGH STRENGTH AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 高強度溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法



(57) Abstract: A hot-dip zinc coated steel sheet, characterized in that it comprises a steel sheet having the chemical composition, in mass %: C: 0.05 to 0.40 %, Si: 0.2 to 3.0 %, Mn: 0.1 to 2.5 %, and the balance: Fe and inevitable impurities, and, formed on the surface thereof, a Zn plating layer comprising 0.01 to 1 % of Al and the balanced amount of Zn and inevitable impurities, and further has, inside the base steel sheet and in the area within 2 μm from the interface between said plating layer and the base steel sheet, particles of one or more oxides selected from an Al oxide, an Si oxide, Mn oxide, and a composite oxide comprising two or more of Al, Si and Mn; and a method for producing the hot-dip zinc coated steel sheet. The hot-dip zinc coated steel sheet is excellent in the adhesion of the plating layer and combines a high strength and good formability, and further can be produced by means of a conventional apparatus for continuous zinc hot-dip galvanizing with no modifications or additional steps at a low cost.

(57) 要約: めっき密着性に優れ、強度と成形性を兼ね備えた溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。上記溶融亜鉛めっき鋼板を、連続式亜鉛めっき製造設備で製造するにあたり、設備改造や工程を加えることなく低コストで製造する方法を提供するもので、質量%で、C : 0.05~0.40%、Si : 0.2~3.0%、Mn : 0.1~2.5%含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる鋼板の表面に、Al

[続葉有]



内 Chiba (JP). 高橋 彰 (TAKAHASHI, Akira) [JP/JP]; 千2991141 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 本田 和彦 (HONDA, Kazuhiko) [JP/JP]; 千2991141 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 末廣 正芳 (SUEHIRO, Masayoshi) [JP/JP]; 千2938511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 高田 良久 (TAKADA, Yoshihisa) [JP/JP]; 千8048501 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 千1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

: 0.01~1%を含有し、残部がZnと不可避免の不純物からなるZnめっき層を有し、さらに、該めっき層と鋼板の界面から2 $\mu$ m以内の鋼板内部にAl酸化物、Si酸化物、Mn酸化物、又はAl, Si, Mnの2種以上からなる複合酸化物から選ばれる1種以上の酸化物粒子を含有することを特徴とする溶融亜鉛めっき鋼板。

## 明 細 書

## 高強度溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、自動車用鋼板として用いられているSi, Mnを含有させた高強度鋼板を素材とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板、およびその製造方法に関する。

## 背景技術

自動車業界では、環境対策のための車体軽量化と衝突安全性を両立させるため、成形性と高強度の両方の特性を兼ね備えた鋼板に対する要求が高まっている。

このようなニーズに対し、例えば、特開平5-59429号公報には、成型加工時に鋼板組織中の残留オーステナイトがマルテンサイトに変態することで高延性を示す変態誘起塑性を利用した鋼板が開示されている。この種の鋼板は、鋼中に、例えば、Cを0.05～0.4質量%、Siを0.2～3.0質量%、Mnを0.1～2.5質量%添加し、2相域で焼鈍後、冷却過程の温度パターンを制御することで複合組織を形成しており、高価な合金元素を用いることなく特性が出せるという特徴を有する。

この鋼板に、連続溶融亜鉛めっき設備で亜鉛めっきを施す場合には、通常、鋼板表面を脱脂処理し、表面の清浄化を行い、次に、上述した組織の形成を目的として、無酸化炉で加熱して、鋼板表面に50nm～1μm程度の厚さの酸化鉄層を形成した後、還元炉で焼鈍して前記酸化鉄層を還元し、続いて溶融亜鉛めっき浴に浸漬して亜鉛めっきを施す。

しかし、前記鋼板は、通常の深絞り用冷延鋼板などと比較すると、易酸化性の元素であるSiとMnの含有量が多いため、上述した一連の工程で行われる熱処理において、鋼板表面にSi酸化物やMn酸化物やSiとMnの複合酸化物が形成されやすいという問題がある。工業的規模の設備においても、加熱工程の雰囲気酸素ポテンシャルをSiやMnが酸化されないような程度にまで低減することは困難であるため、鋼板表面におけるSi、Mnの酸化物形成は実質的に避けられない現象である。そして、鋼板表面にSi酸化層やMn酸化層が形成されると、熔融亜鉛めっき鋼板の製造工程において、鋼板表面と熔融めっきとの濡れ性が著しく劣化し、めっきが一部付着せず鋼板表面が露出する現象である“不めっき”が発生するとともに、めっきの密着性が劣化するという問題があった。特に、不めっきは、そのサイズは通常mmオーダーとなるため、その存在を目視することが可能である。

この問題の解決策として、特開昭55-122865号公報では、連続熔融亜鉛めっき工程での無酸化炉による加熱処理工程において、鋼板表面に40~1000nmの酸化鉄層を形成することにより、還元工程でのSiやMnの外方拡散を防止し、Si酸化層の形成を抑制してめっき性を改善する方法が開示されている。しかし、この方法では、酸化鉄層の厚さに対して、還元時間が長すぎれば鋼板表面でSiが濃化してSi酸化層が形成され、還元時間が短すぎれば鋼板表面に酸化鉄が残存して、めっき性は改善されないという問題があった。また、最近の連続式熔融亜鉛めっき設備では、無酸化炉を用いずに輻射式加熱炉を用いた焼鈍方式が主流になりつつあり、このような設備では、前記方法は適用できないという問題があった。

特開平2-38549号公報では、SiやMnの外方拡散の抑制を目的として、焼鈍前、鋼板表面にプレめっきを施す方法が提案されている。

。ただし、プレめっき法ではめっき設備が必要となるため、そのスペースがない場合は採用できない。また、多量のSiやMnを含有する鋼板ではプレめっき量の増加が必要とされ、生産性の低下を招くことなどの問題点があった。

また、特開2000-309824号公報では、焼鈍時のSiやMnの選択酸化を防ぐ方法として、鋼板を熱間圧延した後、黒皮スケールを付着させたまま、実質的に還元が起きない雰囲気中で650～950℃の温度範囲で熱処理を施すことによって、地鉄表層部に十分な内部酸化層を形成する方法が開示されている。しかし、この方法では、従来の連続溶融亜鉛めっき工程に加えて、さらに、内部酸化層を形成するための熱処理工程と酸洗処理工程が必要となるため、製造コストの上昇を招くという問題があった。

#### 発明の開示

上記問題に鑑み、本発明では強度と成形性に優れ、不めっきなどのめっき不良が無くかつ良好なめっき密着性を兼ね備えた溶融亜鉛めっき鋼板を提供することを課題とする。さらに、従来の連続式溶融亜鉛めっき製造設備に設備改造や工程を加えることなく、低コストで上記溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法を提供することを課題とする。

上記問題を解決するため、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、溶融めっき前の再結晶焼鈍工程において、鋼板表面の内部に、Al酸化物、Si酸化物、Mn酸化物、又はAl, Si, Mnの2種以上からなる複合酸化物から選ばれる1種以上の酸化物粒子を、単独または複合して形成させ、鋼板表面に生成する外部酸化層の生成量を抑制することにより、鋼板表面のめっきの濡れ性や密着性が改善されることを新たに見出し、良好なめっき性ととともに強度と成形性に優れた溶

融亜鉛めっき鋼板を提供できることを可能とした。

なお、本発明者らは、上述の溶融亜鉛めっき鋼板は、連続式溶融亜鉛めっき設備の再結晶焼鈍工程において、還元炉内の雰囲気の水蒸気分圧と水素分圧の比 ( $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ ) を加熱温度  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) に対して、

$$1.4 \times 10^{-10} T^2 - 1.0 \times 10^{-7} T + 5.0 \times 10^{-4} \leq \text{PH}_2\text{O} / \text{PH}_2 \leq \\ 6.4 \times 10^{-7} T^2 + 1.7 \times 10^{-4} T - 0.1$$

を満たすように調整して、鋼板の表面から  $2 \mu\text{m}$  までの深さの領域に酸化物粒子を形成した後、次いで、溶融亜鉛めっき処理を行うことにより得られることを見出した。

すなわち、本発明は以下をその要旨とする。

(1) 質量%で、

C : 0.05~0.40%、

Si : 0.2~3.0%、

Mn : 0.1~2.5%

含有し、さらに

P : 0.001以上0.05%以下、

S : 0.001以上0.05%以下、

Al : 0.01%以上2%以下、

B : 0.0005%以上0.01%未満、

Ti : 0.01%以上0.1%未満、

V : 0.01%以上0.3%未満、

Cr : 0.01%以上1%未満、

Nb : 0.01%以上0.1%未満、

Ni : 0.01%以上2.0%未満、

Cu : 0.01%以上2.0%未満、

Co : 0.01%以上2.0%未満、

Mo : 0.01%以上2.0%未満

のうちの1種又は2種以上を含有し、

残部をFeおよび不可避免の不純物からなる鋼板の表面に、Al濃度が0.01～1質量%を含有し、残部がZnと不可避免の不純物からなるZnめっき層を有し、さらに、該鋼板の界面から2  $\mu$ m以内の鋼板内部に、Al酸化物、Si酸化物、Mn酸化物、又はAl, Si, Mnの2種以上からなる複合酸化物から選ばれる1種以上の酸化物粒子を含有することを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

(2) 前記酸化物粒子が、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガナルミニウム酸化物、マンガンアルミニウムシリケートのいずれか1種以上であることを特徴とする(1)に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

(3) 前記酸化物の粒子径の平均直径が、0.001～1  $\mu$ mであることを特徴とする(1)または(2)に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

(4) (1)に記載の成分からなる鋼板を、連続式溶融亜鉛めっき設備により、溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法であって、該設備の還元炉における再結晶焼鈍工程での加熱温度Tを650℃～900℃とし、さらに、該還元炉の雰囲気の水蒸気分圧 $PH_2O$ と水素分圧 $PH_2$ との比 $PH_2O/PH_2$ が、 $1.4 \times 10^{-10} \times T^2 - 1.0 \times 10^{-7} \times T + 5.0 \times 10^{-4} \leq PH_2O/PH_2 \leq 6.4 \times 10^{-7} \times T^2 + 1.7 \times 10^{-4} \times T - 0.1$ を満足する雰囲気に鋼板を通板して、鋼板の表面から2.0  $\mu$ mまでの深さの領域に(1)の内部酸化物を形成し、次いで、溶融亜鉛めっき処理を行うことを特徴とする請求項1に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(5) 前記酸化物粒子が、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アル

ミニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガ  
ンアルミニウム酸化物、マンガンアルミニウムシリケートから選ば  
れる１種以上であることを特徴とする（４）に記載の高強度溶融亜  
鉛めっき鋼板の製造方法。

（６）前記酸化物の粒子径の平均直径が、 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ である  
ことを特徴とする（４）または（５）に記載の高強度溶融亜鉛め  
っき鋼板の製造方法。

#### 図面の簡単な説明

図１は、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板の断面の一例を示す模式図  
である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の溶融亜鉛めっき鋼板は、優れたプレス成形性と強度の両  
方を兼ね備え、且つ、不めっきなどのめっき不良がなく、めっき密  
着性に優れることを特徴とする。

この特徴を付与するには、まず、鋼板自体の延性と強度を確保す  
るため、鋼板成分として、質量％で、Cを $0.05 \sim 0.40\%$ 、Siを $0.2 \sim 3.0\%$ 、Mnを $0.1 \sim 2.5\%$ を含有し、残部はFeおよび不可避免的不純  
物とした。

本発明に用いる溶融亜鉛めっき鋼板における鋼板母材の各添加元  
素の添加理由を以下に述べる（単位は質量％）。

Cは、鋼板のオーステナイト相を安定化させるために添加する元  
素である。添加量が、 $0.05\%$ 未満ではその効果が期待できず、また  
 $0.40\%$ を超えると、溶接性を悪化させるなどの本発明の溶融亜鉛め  
っき鋼板を実用に供する上で悪影響があるので、C添加量は $0.05 \sim 0.4\%$ とした。



Siは、Cをオーステナイト相へ濃化させる作用によりオーステナイト相を室温においても安定に存在させるために添加する元素である。また、Siは、再結晶焼鈍工程で鋼板表層内部に内部酸化物として生成し微細分散し、溶融亜鉛めっき処理時の鋼板界面の濡れ性を改善し、最終成品におけるめっき層の密着性を向上させる作用を有する。添加量が0.2%未満ではこれらの効果は期待できず、3.0%超では内部酸化膜が厚く形成されてめっきの剥離をまねくので、Si添加量を0.2~3.0%とした。

Mnは、熱処理過程でオーステナイト相がパーライトに変化するのを防止するために添加する。また、MnもSiと同様に、再結晶焼鈍工程で鋼板表層内部に内部酸化物として生成し微細分散し、溶融亜鉛めっき処理時の鋼板界面の濡れ性を改善し、最終成品におけるめっき層の密着性を向上させる作用を有する。添加量が、0.1%未満ではこれらの効果はなく、2.5%超では溶接部が破断するなど、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板を実用に供する上での悪影響があるので、添加するMnの濃度は0.1~2.5%とした。

本発明の鋼板母材は、基本的には上記の元素を添加したものであるが、添加する元素はこれらの元素だけに限定されるものでなく、鋼板の諸特性を改善するために、作用が既に公知であるような元素を添加してもよい。

Pは鋼板の強度を上げる元素として必要な強度レベルに応じて添加する。添加量が多いと粒界へ偏析し、局部延性を劣化させるので上限は0.05%とする。下限を0.001%としたのは、これ以上低減させることは製鋼段階での精錬時のコストアップにつながるためである。

SはMnSを生成することで局部延性、溶接性を劣化させる元素で、鋼中に存在しない方が好ましい元素であるので上限を0.05%とす

る。下限はPと同様に製鋼段階での精錬時のコストアップから0.001%とする。

Alは、鋼板のプレス成形性を高めるために有効な元素である。また、Alは、上記Si、Mnと同様に再結晶焼鈍工程で鋼板表層内部に内部酸化物として生成し微細分散し、溶融亜鉛めっき処理時の鋼板界面の濡れ性を改善し、最終成品におけるめっき層の密着性を向上させる作用を有する。このため、Alは、0.01%以上であることが望ましいが、Alの過剰な添加はめっき性の劣化や介在物の増加を招くので、Alの添加量は2%以下が望ましい。

また、例えば、焼入れ向上効果のあるB、Ti、V、Cr、Nbのうち、Bを0.0005~0.01%未満、Tiを0.01~0.1%未満、Vを0.01~0.3%未満、Crを0.01~1%未満、Nbを0.01~0.1%未満添加してもよい。これらの元素は、鋼板の焼入れ性の向上を期待して添加するもので、それぞれ上記の添加濃度未満では焼入れ性の改善効果が期待できない。また、それぞれ上記の添加濃度の上限以上に添加しても良いが、効果が飽和し、コストに見合うだけの焼入れ性改善効果は期待できなくなる。

また、例えば、強度改善効果のあるNi、Cu、Co、Moなどをそれぞれ0.01~2.0%未満添加しても良い。これらの元素は、強度改善効果を期待して添加するもので、規定の濃度未満では強度改善効果が期待できず、一方、過剰のNi、Cu、Co、Moの添加は、強度の過剰や合金コストの上昇につながる。また、P、S、Nなどの、一般的な不可避元素を含有していても良い。

本発明の溶融亜鉛めっき鋼板に、室温での加工誘起変態による優れた加工性と強度を付与するため、フェライト相中にオーステナイト相を体積率で2%以上含む鋼板組織とすることが好ましい。このオーステナイト相の体積率が20%を超えると、極度に厳しい成形を

施した場合に、プレス成形した状態で多量のマルテンサイトが存在する可能性を高めることになり、このことは、二次加工性や衝撃性において問題を引き起こすことがある。従って、オーステナイトの体積率は、20%以下とすることが好ましい。又、その他の組織として、硬質なベイナイトを体積率で10%以下含有してもよい。ベイナイト変態は、ミクロ組織中のオーステナイト中に効果的に炭素を濃化させ、オーステナイトを安定化させるものであるが、体積率で10%を超えると、必要なオーステナイト量が確保できなくなる。

これらミクロ組織における体積率は、フェライトについては光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡（SEM）によるミクロ組織観察により、また、オーステナイトの体積率はMo管球を用いたX線回折法で、フェライト、オーステナイトに対応した回折ピークの積分強度を評価することにより求めることができる。さらに、ベイナイトはこれらフェライト、オーステナイトの体積率の値から求めることができる。

本発明に係る溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層の組成は、質量%で、Alが0.01～1%で、残部がZnと不可避免の不純物からなる組成とした。

この理由は、0.01%未満のAl量で通常の溶融めっき処理を行うと、めっき処理時にZn-Fe合金化反応が起こり、めっき／鋼板界面に脆い合金層が発達し、めっき密着性が劣化するためであり、1%を超えるとFe-Al合金層の成長が顕著となりめっき密着性を阻害するためである。また、めっきの目付け量については特に制約はないが、耐食性の観点から10 g / m<sup>2</sup>以上、加工性の観点からすると150 g / m<sup>2</sup>以下であることが望ましい。

つぎに、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板の構造について説明する。

図1に、本発明例に係る溶融亜鉛めっき鋼板の断面の模式図を示

す。本発明の溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき層と鋼板の界面から  $2\ \mu\text{m}$  以内の鋼板内部に、Al酸化物、Si酸化物、Mn酸化物、又はAl、Si、Mnの2種以上からなる複合酸化物の何れか1種以上からなる酸化物粒子を、単独または複合して含有することを特徴とする。本発明の溶融亜鉛めっき鋼板では、従来法では鋼板表面に形成されることによりめっき層の密着性を阻害する原因となっていた上記酸化物が鋼板の界面から  $2\ \mu\text{m}$  以内の鋼板内部に微細分散して形成されるため、溶融亜鉛めっき処理時の鋼板表面の濡れ性が改善され、めっき層と鋼板が直接反応することにより、最終成品におけるめっき層の密着性が向上する。

なお、上記酸化物粒子はそれぞれ、酸化ケイ素、酸化マンガン、マンガンシリケート、酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、マンガンアルミニウム酸化物、マンガンアルミニウムシリケートである。

めっき層／鋼板界面近傍の鋼板内部に存在する酸化物粒子の大きさは、 $1\ \mu\text{m}$  以下が好ましい。この理由は、酸化物粒子の平均直径を  $1\ \mu\text{m}$  超にすると、溶融亜鉛めっき鋼板の加工時に、酸化物粒子が割れの起点になりやすく、加工部の耐食性を劣化させるという、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板を実用に供する際に悪影響が現れやすいからである。

なお、本発明で言うところの酸化物粒子の平均直径とは、鋼板の断面を観察して検出した酸化物粒子の平均の円相当径を指しており、酸化物粒子が球状であるか板状あるいは針状であるかなどの形状は問わない。

酸化物粒子の平均直径を測定する方法としては、溶融亜鉛めっき鋼板の断面を研磨する、または、集束イオンビーム装置による微細加工により断面を露出させた試料を作製した後、SEMによる組織観

察、X線マイクロアナリシスによる面分析、オージェ電子分析法による面分析によって分析する方法が挙げられる。または、めっき層を含むように鋼板断面を薄片に加工した後、透過型電子顕微鏡によって観察しても良い。本発明に関しては、これらの分析法によって得られた画像データを画像解析して酸化物粒子の円相当径を算出し、その平均値が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば良く、観察した領域内に $1\text{ }\mu\text{m}$ 超の粒子を含んでいても良い。

また、上記酸化物粒子の鋼板中での含有量については、特に制約は設けないが、鋼板中に $1\times 10^{11}$ 個/ $\text{cm}^2$ 以下の粒子密度で含有していることが好ましい。酸化物粒子の含有量が $1\times 10^{11}$ 個/ $\text{cm}^2$ 超の過剰の酸化物粒子は、めっき層の剥離の原因になるからである。

つぎに、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法について説明する。

本発明では、連続式溶融亜鉛めっき設備によって、上述の高強度鋼板に溶融亜鉛めっきを行う。

本発明の溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法では、連続式溶融亜鉛めっき設備の再結晶焼鈍工程において、鋼板が上記のような所望の組織となるように加熱パターンを設定する。すなわち、還元炉で、鋼板を $650\sim 900^\circ\text{C}$ の2相共存領域で、30秒～10分間焼鈍する。

還元炉内の雰囲気は、水素ガスを1～70質量%の範囲で含む窒素ガスとし、炉内の水蒸気を導入して雰囲気の水蒸気分圧と水素分圧の比( $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ )を調整する。本発明では、この再結晶焼鈍工程における上記加熱温度 $T$  ( $^\circ\text{C}$ ) に対して、還元炉の雰囲気の水蒸気分圧と水素分圧の比( $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ )を、

$$1.4\times 10^{-10} T^2 - 1.0\times 10^{-7} T + 5.0\times 10^{-4} \leq \text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2 \leq$$

$$6.4\times 10^{-7} T^2 + 1.7\times 10^{-4} T - 0.1$$

となるように調整する。

還元炉の雰囲気の水蒸気分圧と水素分圧の比 ( $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ ) を上記範囲に限定した理由は以下のとおりである。すなわち、本発明では、鋼板に質量%で、Siを0.2%以上、Mnを0.1%以上添加するので、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が $1.4 \times 10^{-10} T^2 - 1.0 \times 10^{-7} T + 5.0 \times 10^{-4}$ 未満であると、鋼板表面に外部酸化膜が形成され、めっきの密着不良が起こるからである。また、本発明では、鋼板に添加するSiは3.0%以下、Mnは2.5%以下であるので、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が $6.4 \times 10^{-7} T^2 + 1.7 \times 10^{-4} T - 0.1$ を超えると、ファイヤライトなどのFe酸化物が形成されるようになり、不めっきが発生するからである。上記方法で焼鈍することによって、鋼板表面から2  $\mu\text{m}$ までの深さの領域に、Al酸化物、Si酸化物、Mn酸化物、又はAl, Si, Mnの2種以上からなる複合酸化物から選ばれる酸化物粒子の一種以上を、単独または複合して含有する構造を形成することができる。

つづいて、めっき工程では、前記鋼板を毎秒2～200℃の冷却速度で、350～500℃の温度範囲に冷却して、5秒～20分間保持した後、質量%で、Alが0.01～1%含有し、残部がZnと不可避的不純物からなる熔融亜鉛めっき浴に浸漬してめっきを施す。このときのめっき浴の温度や浸漬時間には特に制約を設けることはなく、また、上記のめっき工程における加熱および冷却パターンの例が本発明を限定するものではない。

尚、本件めっき層構造を形成する際に、鋼板表面内部の酸化物の一部がめっき層中に移動する場合があるが、本件の効果に影響のない微量であれば許容される。

熔融亜鉛めっき後、5℃/秒以上の冷却速度で250℃以下まで冷却する。これにより、オーステナイト相の分解が抑制され、所望であるオーステナイト相を含む鋼板組織が得られる。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は本実

施例に限定されるものではない。

表 1 に示す供試材鋼板を連続式溶融亜鉛めっき設備により、表 2 に示す条件にしたがって、再結晶焼鈍処理、めっき処理を行った。溶融亜鉛めっき浴は、浴温度：460℃、浴組成：Alを0.1質量％含有し残部がZnおよび不可避免的不純物となるように調整した。還元炉の雰囲気は、H<sub>2</sub>ガスを10質量％添加したN<sub>2</sub>ガスに水蒸気を導入し、水蒸気導入量を調整して水蒸気分圧と水素分圧の比（PH<sub>2</sub>O／PH<sub>2</sub>）を調整した。焼鈍温度とPH<sub>2</sub>O／PH<sub>2</sub>を表 2 に示した値に設定して、表 1 に示した鋼板を再結晶焼鈍した後、めっき浴に浸漬し、窒素ガスワイピングによりめっき付着量を60 g / m<sup>2</sup>に調整した。

表 1

鋼板 記号	成分組成 (質量%)										備考
	C	Si	Mn	Al	P	S	Ti	Nb	Ni	Cu	
NA	0.11	1.21	1.29		0.004	0.004					本発明の範囲
A	0.098	0.23	1.59	0.09	0.004	0.006	0.02		0.6	0.2	本発明の範囲
B	0.112	0.21	1.55	0.68	0.005	0.007	0.02	0.01	0.01	0.2	本発明の範囲
C	0.102	1.52	1.49	0.04	0.005	0.005			0.002		本発明の範囲
D	0.061	1.41	2.28	0.29	0.004	0.006					本発明の範囲
E	0.099	1.51	0.55	0.21	0.005	0.004					本発明の範囲
F	0.115	0.11	1.44	0.47	0.006	0.003					比較例



表 2

処理条件 番号	焼鈍温度 (°C)	$\text{PH}_2\text{O} / \text{PH}_2$	備考
1	705	0.01	本発明例
2	705	0.0004	比較例
3	802	0.01	本発明例
4	802	0.03	本発明例
5	802	0.0004	比較例
6	802	0.0003	比較例
7	900	0.02	本発明例
8	902	0.0004	比較例

鋼板の強度は、JIS Z 2201により評価し、引張強さ490MPa以上を合格と判定した。鋼板の伸びは、JIS 5号引張り試験片を採取してゲージ厚さ50mm、引張り速度10mm／分にて常温引張り試験を行って評価し、30%以上の伸びを示すものを合格と判定した。

めっき層と鋼板の界面から2  $\mu\text{m}$ 以内の鋼板内部に存在する酸化物粒子の評価は、めっき鋼板の断面を研磨して露出させ、SEMで観察および酸化物粒子の像撮影を行った。SEMによる上記の撮影像をデジタル化し、画像解析によって酸化物に相当する輝度をもった部分を抽出して2値化画像を作成し、作成した2値化画像に対してノイズ除去の処理を施した後、粒子ごとの円相当径を計測し、観察視野内で検出した粒子全体について円相当径の平均値を求めた。

不めっきの評価は、亜鉛めっき後の鋼板の外観を目視で観察し、不めっきの存在が認められないものを合格とした。また、めっきの密着性は、パウダリングを検査した。具体的には、180度曲げ加工後の、曲げ加工部のセロハンテープ接着・剥離後の、テープに付着

しためっき層の剥離幅で評価し、この剥離巾が 3 mm 超となった場合を不合格とした。

表 3 に、評価結果を示す。表 3 より、熔融亜鉛めっきを施した試験材で、強度、伸び、めっき密着性、外観性のいずれも合格となるのは本発明例であって、比較例では強度と伸びは合格となるもののめっき密着性で不合格であったり、強度とめっき密着性で合格であっても伸びが不合格となった。

表 3

銅板 記号	処理条件 番号	酸化物粒子の 平均径( $\mu\text{m}$ )	酸化物の種類	強度	伸び	不めっき	密着性	備考
NA	3	0.21	SO, MO, MSO	○	○	○	○	本発明例
NA	4	0.27	SO, MO, MSO	○	○	○	○	本発明例
NA	5	ND	—	○	○	×	×	比較例
NA	7	0.41	SO, MO, MSO	○	○	○	○	本発明例
NA	8	ND	—	○	○	×	×	比較例
A	3	0.09	SO, MO, MSO	○	○	○	○	本発明例
A	4	0.32	SO, MO, MSO	○	○	○	○	本発明例
A	5	ND	—	○	○	×	×	比較例
A	7	0.41	SO, MO, MSO	○	○	○	○	本発明例
A	8	ND	—	○	○	×	×	比較例
B	1	0.22	SO, MO, AO, ASO, MSO, MAO, MASO	○	○	○	○	本発明例
B	2	ND	—	○	○	×	×	比較例
B	3	0.1	SO, MO, AO, ASO, MSO, MAO, MASO	○	○	○	○	本発明例
B	4	0.13	SO, MO, AO, ASO, MSO, MAO, MASO	○	○	○	○	本発明例
B	5	ND	—	○	○	×	×	比較例
B	6	ND	—	○	○	×	×	比較例
C	1	0.38	SO, MO, MSO	○	○	○	○	本発明例
C	2	ND	—	○	○	×	×	比較例
C	3	0.39	SO, MO, MSO	○	○	○	○	本発明例
C	4	0.35	SO, MO, MSO	○	○	○	○	本発明例
C	5	ND	—	○	○	×	×	比較例
C	6	ND	—	○	○	×	×	比較例
C	7	0.27	SO, MO, MSO	○	○	○	○	本発明例
C	8	ND	—	○	○	×	×	比較例
D	3	0.49	SO, MO, AO, ASO, MSO, MAO, MASO	○	○	○	○	本発明例
D	4	0.42	SO, MO, AO, ASO, MSO, MAO, MASO	○	○	○	○	本発明例
D	5	ND	—	○	○	×	×	比較例
D	6	ND	—	○	○	×	×	比較例
E	3	0.31	SO, MO, AO, ASO, MSO, MAO, MASO	○	○	○	○	本発明例
E	4	0.25	SO, MO, AO, ASO, MSO, MAO, MASO	○	○	○	○	本発明例
E	5	ND	—	○	○	×	×	比較例
E	6	ND	—	○	○	×	×	比較例
F	1	0.12	MO, AO, ASO, MSO, MAO, MASO	○	×	○	○	比較例
F	5	ND	—	○	×	×	×	比較例

※○：合格、×：不合格、ND：検出せず

※酸化物の種類 酸化マンガンの種類 酸化ケイ素の種類 酸化アルミニウム：AO、アルミニウムシリケート：ASO、マンガンシリケート：MSO、マンガンアルミニウム酸化物：MAO、マンガンアルミニウムシリケート：MASO

### 産業上の利用可能性

本発明の溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき性を阻害するSi, Mnを含む酸化物を鋼板内部に形成させることにより、めっき密着性に優れ、強度と成形性を兼ね備えた鋼板であり、本発明の製造方法によれば、既存の連続式亜鉛めっき製造設備の操業条件の変更だけで低コストで製造できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 質量%で、

C : 0.05~0.40%、

Si : 0.2~3.0%、

Mn : 0.1~2.5%

含有し、さらに

P : 0.001以上0.05%以下、

S : 0.001以上0.05%以下、

Al : 0.01%以上2%以下、

B : 0.0005%以上0.01%未満、

Ti : 0.01%以上0.1%未満、

V : 0.01%以上0.3%未満、

Cr : 0.01%以上1%未満、

Nb : 0.01%以上0.1%未満、

Ni : 0.01%以上2.0%未満、

Cu : 0.01%以上2.0%未満、

Co : 0.01%以上2.0%未満、

Mo : 0.01%以上2.0%未満

のうちの1種又は2種以上を含有し、

残部をFeおよび不可避的不純物からなる鋼板の表面に、Al濃度が0.01~1質量%を含有し、残部がZnと不可避的不純物からなるZnめつき層を有し、さらに、該鋼板の界面から2  $\mu$ m以内の鋼板内部に、Al酸化物、Si酸化物、Mn酸化物、又はAl, Si, Mnの2種以上からなる複合酸化物から選ばれる1種以上の酸化物粒子を含有することを特徴とする高強度溶融亜鉛めつき鋼板。

2. 前記酸化物粒子が、酸化ケイ素、酸化マンガン、酸化アルミ

ニウム、アルミニウムシリケート、マンガンシリケート、マンガニウム酸化物、マンガニウムアルミニウムシリケートのいずれか1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

3. 前記酸化物の粒子径の平均直径が、 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1または2に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

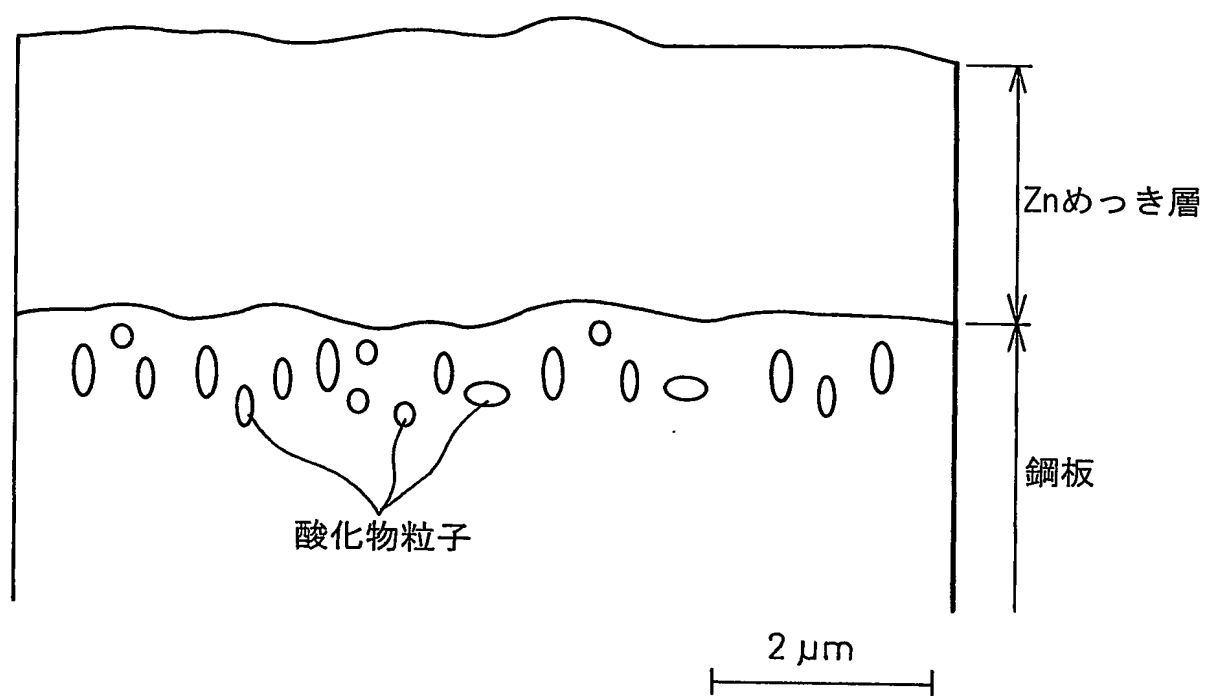
←特にEPOでは範囲の下限を記載しておいた方がよい。（後日実施例から補正させられるよりは）

4. 請求項1に記載の成分からなる鋼板を、連続式溶融亜鉛めっき設備により、溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法であって、該設備の還元炉における再結晶焼鈍工程での加熱温度  $T$  を  $650^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  とし、さらに、該還元炉の雰囲気の水蒸気分圧  $\text{PH}_2\text{O}$  と水素分圧  $\text{PH}_2$  との比  $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$  が、 $1.4 \times 10^{-10} \times T^2 - 1.0 \times 10^{-7} \times T + 5.0 \times 10^{-4} \leq \text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2 \leq 6.4 \times 10^{-7} \times T^2 + 1.7 \times 10^{-4} \times T - 0.1$  を満足する雰囲気に鋼板を通板して、鋼板の表面から  $2.0 \mu\text{m}$  までの深さの領域に請求項1の内部酸化物を形成し、次いで、溶融亜鉛めっき処理を行うことを特徴とする請求項1に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

5. 前記酸化物粒子が、酸化ケイ素、酸化マンガニ、酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、マンガニシリケート、マンガニアルミニウム酸化物、マンガニアルミニウムシリケートから選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項4に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

6. 前記酸化物の粒子径の平均直径が、 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項4または5に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

Fig.1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004546

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C22C38/00, C22C38/58, C23C2/06, C23C2/02, C21D9/56, C21D1/26, C21D1/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C22C38/00, C23C2/00, C21D1/26, C21D1/76, C21D9/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-323355 A (Nippon Steel Corp.), 22 November, 2001 (22.11.01), Claims; Par. No. [0046]; tables 1 to 3 (Family: none)	1-6
X	JP 2002-173756 A (Kawasaki Steel Corp.), 21 June, 2002 (21.06.02), Claims; Par. Nos. [0026], [0032]; tables 2, 3 (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 May, 2004 (11.05.04)Date of mailing of the international search report  
25 May, 2004 (25.05.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/004546

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22C38/00, C22C38/58, C23C2/06, C23C2/02,  
C21D9/56, C21D1/26, C21D1/76

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22C38/00, C23C2/00, C21D1/26, C21D1/76,  
C21D9/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-323355 A (新日本製鐵株式会社) 2001. 11. 22, 特許請求の範囲, 【0046】, 【表1】 - 【表3】 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2002-173756 A (川崎製鉄株式会社) 2002. 06. 21, 特許請求の範囲, 【0026】, 【0032】, 【表2】, 【表3】 (ファミリーなし)	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 05. 2004

国際調査報告の発送日

25. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河野 一夫

4K

9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435